

DERWENT-ACC-NO: 1984-097708

DERWENT-WEEK: 198416

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hydrolysable chlorine redn. in epoxy! resin to improve
electrical properties, by adding alkali and heating

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD [MITC]

PRIORITY-DATA: 1982JP-0155050 (September 6, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 59043014 A</u>	March 9, 1984	N/A	004	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 59043014A	N/A	1982JP0155050	September 6, 1982

INT-CL (IPC): C08G059/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59043014A

BASIC-ABSTRACT:

Method comprises (a) adding below 1 equiv. alkali (based on 1 equiv. hydrolysable chlorine) to epoxy resin; and (b) mixing at 100-130 deg.C, for 10-60 minutes. Epoxy resin is prepd. from polyol such as resorcinol, bis(4-hydroxyphenyl)methane, bis (4-hydroxyphenyl) sulphone or bisphenol-A, epichlorohydrin being partic. effective. The alkali includes, e.g., NaOH, KOH or Li2O.

In an example, bisphenol-A and epichlorohydrin are reacted in presence of tetramethyl ammonium chloride. Epoxy resin having epoxy number 191 and 0.44 wt.% hydrolysable chlorine content, is prepd. 330g epoxy resin is heated to 120 deg.C 3.24 g of 48% NaOH aq. soln. (ratio of NaOH to hydrolysable chlorine equiv. is 0.95) is added to the epoxy resin, and agitated for 30 minutes, 325 g purified epoxy resin is obtd.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HYDROLYSIS CHLORINE REDUCE POLYEPOXIDE RESIN IMPROVE ELECTRIC
PROPERTIES ADD ALKALI HEAT

DERWENT-CLASS: A21

CPI-CODES: A05-A01A; A09-A03; A10-G01;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 5345U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0034 0203 0229 1282 3183 1365 1373 3079 3083 1601 2043 2064 2152
2366 2400 2548 2676

Multipunch Codes: 014 03- 05- 199 213 217 218 220 221 222 226 262 273 293 336
344 346 361 400 402 420 506 528 546 55& 57& 689 720

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1984041655

BEST AVAILABLE COPY

AN 1984:439308 CAPLUS
 DN 101:39308
 ED Entered STN: 04 Aug 1984
 TI Decreasing hydrolyzable chlorine of epoxy resins
 PA Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC C08G059-14
 CC 37-3 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 59043014	A	19840309	JP 1982-155050	19820906
PRAI	JP 1982-155050		19820906		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 59043014	IC	C08G059-14
	IPCI	C08G0059-14; C08G0059-00 [C*]
	IPCR	C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-14 [I,A]

AB Epoxy resins containing hydrolyzable Cl is treated with <1 equivalent alkali/equivalent hydrolyzable Cl at .apprx.100-130° to decrease hydrolyzable Cl. Thus, 330 g epoxy resin containing mainly bisphenol A diglycidyl ether [1675-54-3] and 0.44% hydrolyzable Cl at 120° was mixed with 3.24 g 48% aqueous NaOH for 30 min, neutralized with aqueous NaH2PO4, evaporated in vacuo to remove water, and filtered to give 325 g epoxy resin containing 0.08% hydrolyzable Cl.

ST chlorine removal epoxy resin alkali

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (removal of hydrolyzable chlorine from, by sodium hydroxide)

IT 7782-50-5, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (hydrolyzable, removal of, from epoxy resins, by sodium hydroxide)

IT 1310-73-2, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (removal by, of hydrolyzable chlorine from epoxy resins)

IT 1675-54-3
 RL: USES (Uses)
 (removal of hydrolyzable chlorine from, by sodium hydroxide)

PAT-NO: JP359043014A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59043014 A

TITLE: LOWERING OF HYDROLYZABLE CHLORINE CONTENT

PUBN-DATE: March 9, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SUGA, KOUJIROU

ISHIWATA, SHUICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

mitsui petrochem ind ltd

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP57155050

APPL-DATE: September 6, 1982

INT-CL (IPC): C08G059/14

US-CL-CURRENT: 528/119

ABSTRACT:

PURPOSE: To decompose and remove hydrolyzable chlorine contained in an epoxy resin efficiently, by adding an alkali and reacting the mixture under a specified condition.

CONSTITUTION: To an epoxy resin containing hydrolyzable chlorine (e.g., incompletely dehydrochlorinated bisphenol A diglycidyl ether prepared by reacting a phenol with epichlorohydrin and then dehydrochlorinating the product with an alkali) is added below 1 equivalent (preferably, about 0.1~0.95) per equivalent of hydrolyzable chlorine, of an alkali (e.g., sodium hydroxide), and the mixture is reacted at about 100~130°C to lower the content of hydrolyzable chlorine. As the epoxy resins which are subjected to this treatment, those having an epoxy equivalent of about 180~250 and a hydrolyzable chlorine content of about 0.1~0.6wt% are preferred.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

② 公開特許公報 (A)

昭59-43014

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 59/14

識別記号

庁内整理番号
6958-4J

③ 公開 昭和59年(1984)3月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ 加水分解性塩素の低減化方法

② 特 願 昭57-155050

② 出 願 昭57(1982)9月6日

② 発 明 者 菅広次郎
市原市有秋台西2の5

② 発 明 者 石綿修一

市原市有秋台西2の5

② 出 願 人 三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

② 代 理 人 弁理士 吉田俊夫

明 細 書

1 発明の名称

加水分解性塩素の低減化方法

2 特許請求の範囲

1. 加水分解性塩素を含有するエポキシ樹脂に対し、該加水分解性塩素1当量に対して1当量未満のアルカリを加え、約100～130℃の温度条件下で両者を接触させることを特徴とするエポキシ樹脂中に含有される加水分解性塩素の低減化方法。

2. 加水分解性塩素含有量が約0.1～0.6重量%のエポキシ樹脂に適用し、該加水分解性塩素含有量を0.1%未満とする特許請求の範囲第1項記載の加水分解性塩素の低減化方法。

3. エポキシ当量が約180～280の液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂に適用される特許請求の範囲第1項記載の加水分解性塩素の低減化方法。

4. エポキシ樹脂の合成時に副生した無機塩を含有するエポキシ樹脂に適用される特許請求の範囲第1項記載の加水分解性塩素の低減化方法。

3 発明の詳細な説明

(1)

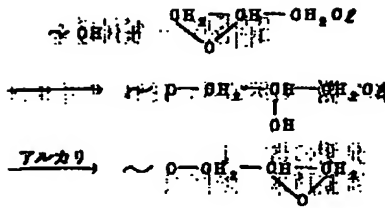
本発明は、加水分解性塩素の低減化方法に関する。更詳しくは、エポキシ樹脂中に含有される加水分解性塩素の低減化方法に関する。エポキシ樹脂中に含まれる加水分解性塩素の含有量が多いと、エポキシ樹脂用硬化剤または硬化促進剤として第3項を用いたときに、その硬化速度が低下するとかあるいは硬化物の電気特性が劣ることなどの欠点が生ずるので、その含有量を低減化することが望まれている。

特公昭52-12701号公報には、0.05～2重量%の加水分解性塩素を含有するビスフェノールA型エポキシ樹脂を用い、この加水分解性塩素に対して当量で1～10倍量のアルカリ炭酸水素塩を用い、アルコール溶液またはアルコール-芳香族炭化水素混合溶液の存在下で処理することにより、その含有量を0.03重量%以下に低減せしめる方法が記載されている。

ところで、フェノール系とエポキシ樹脂との反応原料とするグリシジルエーテルの合成は、次のような反応機構によつて行われるとされてい

(2)

る。開環反応は、



るフェノール類のグリシジルエーテルの合成

反応も、このように開環反応およびエポキシ基の再生反応の2段階からなるが、具体的には、例えばテトラメチルアンモニアジリドのようなエーテル化触媒の存在下で開環反応を行ない、次いで化学量論的量のアルカリで脱塩化水素化してエポキシ基再生反応を行なう方法、あるいは化学量論的量のアルカリの存在下で開環反応およびエポキシ基再生反応を同時に行なう方法が知られているが、どちらの方法によっても、脱塩化水素化反応を完全に進行させることは一般に困難である。

その結果、比較的高含有量の加水分解性塩素が

(a)

分解性塩素の脱塩化方法とは異なり、加水分解性塩素を含有するエポキシ樹脂に対し、該加水分解性塩素1当量に対して1当量未満のアルカリを加え、約100℃、30分間の温度条件下で両者を接触させることだけにより加水分解性塩素の脱塩化が図られ、この際アルコールなどの親水性溶媒の使用は必要とせず、またアルカリの使用量が少ないため中和塩の生成量が少ないので、中和塩の除去に際しては水洗だけでよい場合もあり、また水による洗浄（油水分離）を用いても問題がない。更に、精製処理すべきエポキシ樹脂中に既にエポキシ基再生反応の副生成物たる塩が多量に含まれている場合にも、中和塩の除去と同時に、油水分離法により副生成物を除去しても何ら差支つかえがなくて、フェノール類とエポキシアルコールジリドを基質物質とし加水分解性塩素含有量の少ないエポキシ樹脂を一貫して製造する場合にすぐれたプロセスを組むことができる。勿論、処理に際しては、アルカリの使用量が少ないことも重要な利点であり、と同時に処理の際にゲルが発生してはならないという要請を

(b)

ビフェノール・メジグリシジルエーテル中に含有されることになり、そのような加水分解性塩素の含有量を低減させるために、前記のようなアルカリ脱塩化水素化期による処理が行われるのである。この処理方法は、加水分解性塩素の含有量低減に有効な方法ではあるが、比較的多量のアルカリ脱塩化水素化剤を用いるため、処理後に必要とされる中和操作によつてかなりの量の中和塩が生成し、これを除去するための液による洗浄（油水分離）の際、アルコール溶媒が水相に溶解移行し、このような状態のアルコールを回収することば工業的に面倒であるという欠点がある。また、エポキシ基再生反応時の副生成物たる塩、例えば塩化ナトリウムの除去操作を、上記の中和塩の除去と同時に実施することは、上記理由と同様にやはり困難が伴ない、フェノール類とエポキシアルコールジリドを出発原料として加水分解性塩素含有量の低いエポキシ樹脂を一貫して製造する場合、この公知方法は採用しづらい難点がみられる。

本発明に係るエポキシ樹脂中に含有される加水

(c)

も満足させている。

精製処理の対象とされるエポキシ樹脂は、レソルシノール、ヘイドロキジリドのような多環多価フェノール、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、1,1,2,2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタジ、2,2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）、2,2'-ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールF）のような多環多価フェノールなどの多価フェノールとエポキシアルコールジリドとを反応させて得られるエポキシ樹脂（好ましくはエポキシ当量約180〜250の液状のエポキシ樹脂であり、約0.1〜0.6重量%の加水分解性塩素を含有するものが好んで処理対象とされる）。

処理剤として用いられるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属水酸化物が好んで用いられ、これ以外のアルカリも用いることはできるが、エポキシ基と反応する活性水素を有する第1アミン、

(d)

第2アミンなどは不適当である。使用可能なアルカリは、一般に約10～50％程度の水溶液の形にして、攪拌条件下で用いられる。

アルカリの使用量は、エポキシ樹脂中に含有される加水分解性塩素1当量に対して1当量未満でなければならず、一般には約0.1～0.95当量の範囲内で用いられる。この当量比が1以上のとき、本発明の処理温度条件下では、ゲルの発生がみられるからである。実際に使用される当量比は、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂の場合には、次のようにして決められる。

$$\text{アルカリ使用量(〇)} = \frac{Y \times (x_1 - x_2) \times B}{35.45 \times 100 \times 0.85} \\ \div \frac{Y \times (x_1 - x_2) \times B}{3000}$$

ここで、Y：処理すべきエポキシ樹脂量(〇)

x_1 ：処理対象エポキシ樹脂中の加水分解性塩素含有量(質量%)

x_2 ：低減化希望の加水分解性塩素含有量(質量%)

B：使用アルカリ1当量当りのg数

(7)

れる如く、多量のゲルが生成したり、あるいはエポキシ基の開環重合などの副反応を生じたりして変質する。

アルカリとの接触処理後の後処理は、例えば次のようにして行なうことができる。

処理対象たるエポキシ樹脂中に多量の副生成物の塩が含有されている場合には、中和、脱塩、乾燥などによつて後処理される。即ち、リン酸、リン酸第一ナトリウムなどのエポキシ基に対して不活性な弱酸を中和のために添加した後、水とベンゼン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトンなどの疎水性溶媒とを加え、攪拌後油水分離し、油相について、まず水および溶媒を加熱減圧下で留去し、必要に応じて残留する無機化合物除去のための口通が行われる。なお、接触処理時にこれらの溶媒を用いることもでき、その場合にはここで溶媒を添加する必要はない。

また、処理対象たるエポキシ樹脂中に塩が含有されていない場合には、上記の如き弱酸による中和後、接触処理時に溶媒が用いられていればその

なお、この式は、使用したアルカリの約85％程度が脱塩化水素化精製処理に有効に作用するという実験上の知見に基づいている。

従つて、この式によれば、加水分解性塩素の含有量を0.1質量%未満の精製エポキシ樹脂を1〇〇の処理で得るには、被処理物たるビスフェノールA型エポキシ樹脂中に含まれる加水分解性塩素は約0.6質量%以下の含有量でなければならないことになる。実際に、加水分解性塩素含有量が約0.1～0.6質量%のエポキシ樹脂について、本発明方法を1回適用すると、その含有量は約0.02～0.09質量%程度に低減し、かかる処理を複数回適用すれば、含有量は更に低下させることができる。

処理条件としては、約100～130℃の温度条件が必要で、この温度で約10～60分間、好ましくは約20～40分間処理される。これ以下の温度では、後記比較例2に示される如く、処理時間を長くしない限り、所望の低減化効果が得られず、処理時間を長くすることは工業的には得策ではない。逆に、これ以上の温度では、後記比較例3に示さ

(8)

溶媒を除去するために、用いられていない場合にも微量存在する水を除去するために、加熱減圧下での留去による乾燥、残存する無機化合物の口通などが行われる。

次に、実施例について本発明を説明する。

参考例

テトラメチルアミンニウムクロリドをエーテル化触媒に用い、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとを開環反応させた後、水酸化ナトリウム触媒の使用量を適量変えて脱塩化水素化反応を行ない、未反応エピクロルヒドリン、副生した塩化ナトリウムおよび水をそれぞれ除去することによつて、種々のエポキシ当量および加水分解性塩素を有するエポキシ樹脂(主としてビスフェノールAグリシドエーテルからなる)を得た。

エポキシ樹脂	エポキシ当量	加水分解性塩素(質量%)
I	191	0.44
II	190	0.28
III	190	0.19

実施例1

上記エポキシ樹脂I 330gを常圧下で120℃に

(5) 実施例 1

加熱し、次いでこれに 48 重 NaOH 水溶液 324 g (NaOH/加水分解性塩素当量比 0.95) を一気に添加し、30 分間攪拌した。反応終了後、残存する NaOH を NaH_2PO_4 水溶液で中和し、減圧下に水を除去した。続いて、 γ -ブチロラクトンで無機化合物を除去し、325 g の精製エポキシ樹脂を得た。

実施例 2

上記エポキシ樹脂 330 g を常圧下で 120℃ に加熱し、次いでこれに 48 重 NaOH 水溶液 206 g (NaOH/加水分解性塩素当量比 0.95) を一気に添加し、40 分間攪拌した。以下、実施例 1 と同様に処理し、325 g の精製エポキシ樹脂を得た。

実施例 3

上記エポキシ樹脂 330 g を常圧下で 110℃ に加熱し、次いでこれに 12 重 NaOH 水溶液 104 g (NaOH/加水分解性塩素当量比 0.95) を一気に添加し、20 分間攪拌した。以下、実施例 1 と同様に処理し、324 g の精製エポキシ樹脂を得た。

以上の各実施例で得られた精製エポキシ樹脂の性状は、次の表 1 に示される。

(a)

反応終了後、多量のゲルが生成している反応混合物について実施例 1 と同様の処理を行ない、305 g のエポキシ樹脂を回収した。

以上の各比較例で回収されたエポキシ樹脂の性状は、次の表 2 に示される。

表 2

項 目	処理前	比較例 1	比較例 2	比較例 3
エポキシ当量	190	192	190	197
加水分解性塩素当量	0.28	0.02	0.19	0.04
粘度 (cps)	14200	16700	14200	21000
ゲル (g/100g)	—	18	0.8	16
NaOH 使用率 (%)	—	77	34	80

実施例 4

副生した塩化ナトリウムを除去していないビスフェノール A とエポキシ樹脂 190 の反応生成物 (エポキシ当量 190、加水分解性塩素 0.25 重量%)、 H_2O 含有量 25 重量%)、460 g を常圧下で 120℃ に加熱し、次いでこれに 48 重 NaOH 水溶液 184 g (NaOH/加水分解性塩素当量比 0.95) を一気に添加し、30 分間攪拌した。その後、塩化ナトリウムを除去するため、400 g の水および 270 g の

(b)

表 1

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3
エポキシ当量 [処理前]	191	190	190
[処理後]	189	190	189
加水分解性塩素 [処理前]	0.44	0.28	0.19
[処理後]	0.08	0.06	0.05
粘度 (cps)	13600	14200	14000
ゲル (g/100g)	1.1	1.5	1.6
NaOH 使用率 (%)	86	83	83

比較例 1

実施例 2 において、48 重 NaOH 水溶液の添加量を 261 g (NaOH/加水分解性塩素当量比 1.2) とした。反応終了後、多量のゲルが生成している反応混合物について実施例 1 と同様の処理を行ない、310 g のエポキシ樹脂を回収した。

比較例 2

実施例 2 において、加熱温度を 90℃ とした。反応終了後、実施例 1 と同様の処理を行ない、326 g のエポキシ樹脂を回収した。

比較例 3

実施例 2 において、加熱温度を 140℃ とした。

(c)

キシレンを加え、塩化ナトリウムを水相中に、またエポキシ樹脂をキシレン相中に溶解させた後水相部分を分離し、キシレン溶液中に残存する少量の NaOH を NaH_2PO_4 水溶液で中和し、水相部分を分離した。キシレン溶液から減圧下でキシレンを留去し、その後 γ -ブチロラクトンで無機化合物を除去して、次のような性状を有する精製エポキシ樹脂 325 g を得た。

エポキシ当量	189
加水分解性塩素	0.05 重量%
粘度	13200 cps
ゲル	1.3 g/100g
NaOH 使用率	84%

代理人 弁理士 吉田 俊夫

(d)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.